

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200336010

UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

钛表面电化学改性及生物活性复合涂层
制备的研究

Investigation of Electrochemical Modification and
Preparation of Bioactive Composite Coating on Titanium
Surface

黄 龙 门

指导教师姓名: 王周成 副教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2006 年 月

论文答辩日期: 2006 年 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 6 月

Investigation of Electrochemical Modification and Preparation of Bioactive Composite Coating on Titanium Surface



A Dissertation Submitted for the Degree of
Master of Engineering

By

Long-Men Huang

This work was carried out under the supervision of

Associate Prof. Zhou-Cheng Wang

At

Department of Materials Science and Engineering

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2006

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文协作中参考其他个人或集体的研究成果，均已在文中明确标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 生物材料的分类.....	2
1.1.1 医用金属材料.....	2
1.1.2 医用高分子材料.....	3
1.1.3 生物陶瓷材料.....	3
1.2 生物复合材料.....	5
1.2.1 概述.....	5
1.2.2 钛基电化学表面改性.....	6
1.2.3 钛基/羟基磷灰石类生物复合材料.....	7
1.3 钛基/羟基磷灰石涂层制备方法.....	7
1.3.1 等离子喷涂法.....	7
1.3.2 离子束沉积技术.....	8
1.3.3 激光熔覆法.....	9
1.3.4 放电等离子烧结.....	9
1.3.5 爆炸喷涂.....	10
1.3.6 仿生溶液生长法.....	10
1.3.7 水热法.....	11
1.3.8 涂覆-烧结法.....	11
1.3.9 溶胶-凝胶法.....	12
1.4 电化学方法沉积制备磷灰石陶瓷涂层.....	13
1.4.1 电沉积技术.....	13
1.4.2 复合电沉积.....	13

1.4.3 电泳沉积	15
1.5 本论文研究内容和意义	16
参考文献	18
第二章 实 验	27
2.1 试剂及仪器	27
2.2 阳极氧化体系建立	27
2.3 复合涂层的制备装置	28
2.3.1 复合电沉积体系的建立	28
2.3.2 电泳沉积体系的建立	29
2.4 表征和仪器	30
2.5 氧化膜、复合涂层及羟基磷灰石涂层性质的测试	31
2.5.1 力学性能测试	31
2.5.2 电化学性质的测试	31
2.5.3 生物学评价	32
参考文献	32
第三章 钛表面多孔氧化膜的制备与表征	33
3.1 前言	33
3.2 多孔氧化膜制备条件	34
3.3 结果与讨论	34
3.3.1 多孔氧化膜的形貌和结构	34
3.3.2 多孔氧化膜形成过程分析	41
3.3.3 热处理对多孔膜结构的影响	42
3.3.4 处理后的钛板在 SBF 中诱导沉积羟基磷灰石能力比较	42
3.3.5 样品在 SBF 中耐蚀性能比较	51
3.4 本章小结	53

参考文献	53
第四章 生物活性复合涂层的制备及其表征	56
4.1 前言	56
4.2 Co-YSZ/HAp 复合涂层的制备	57
4.2.1 Co-YSZ 复合过渡层的制备过程	57
4.2.2 纳米羟基磷灰石涂层的制备条件	58
4.3 结果与讨论	61
4.3.1 电流密度对过渡镀层形貌的影响	61
4.3.2 热处理温度对纳米 HAp 涂层结构和形貌的影响	62
4.3.3 复合涂层断面形貌和元素分析	65
4.3.4 复合涂层和 HAp 单一涂层结合强度比较	68
4.3.5 样品在 SBF 中耐蚀性能比较	69
4.4 本章小结	70
参考文献	71
第五章 体外细胞培养实验	74
5.1 引言	74
5.2 体外细胞的选择	75
5.3 细胞培养实验	75
5.3.1 细胞和样品准备	75
5.3.2 细胞培养	76
5.3.3 扫描电镜样品准备	76
5.3.4 MTT 细胞增殖数量分析实验	77
5.4 结果与讨论	77
5.5 本章小结	83
参考文献	84

第六章 结论与展望.....	86
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文.....	89
致谢.....	90

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I . Introduction	1
1.1 Classification of Biomaterials	2
1.1.1 Medical Metallic Materials	2
1.1.2 Medical Polymer Materials	3
1.1.3 Bio-ceramics Materials	3
1.2 Biocomposites	5
1.2.1 Summarization	5
1.2.2 Electrochemical Modification of Surface on Titanium	6
1.2.3 Titanium/Hydroxyapatite Biocomposites	7
1.3 Preparation Method of HAp Coating on Titanium Substrate	7
1.3.1 Plasma Spraying	7
1.3.2 Ion Beam Deposition	8
1.3.3 Laser Deposition	9
1.3.4 Spark Plasma Sintering	9
1.3.5 Detonation Gun Spraying	10
1.3.6 Growth in Simulated Body Fluid	10
1.3.7 Thermochemistry	11
1.3.8 Bepowder-Sintering	11
1.3.9 Sol-Gel	12
1.4 Preparation of HAp Coating on Ti by Electrochemical Method	13
1.4.1 Electrolytic Deposition	13
1.4.2 Electro-codeposition	13
1.4.3 Electrophoretic Deposition	15
1.5 Content and Significance of This Work	16
References	18

Chapter II. Experimental	27
2.1 Reagents and Instruments	27
2.2 Anodic Oxidation System	27
2.3 Preparation of Composite Coating	28
2.3.1 Electro- codeposition System	28
2.3.2 Electrophoretic Deposition System	29
2.4 Characteration and Instruments	30
2.5 Properties of Oxide Film, Composite Coating and HAp Coating	31
2.5.1 Test of Mechanical Property	31
2.5.2 Test of Electrochemical Property	31
2.5.3 Evaluation of Biological Property	32
References	32

Chapter III. Preparation and Characteration of Porous Oxide Films on Titanium Surface	33
3.1 Introduction	33
3.2 Preparation of Porous Oxide	34
3.3 Results and Dissscussion	35
3.3.1 Structure and Morphologies of Porous Oxide Films	35
3.3.2 Formation Mechanism Analysis of Porous Oxide Films	41
3.3.3 Effect of Heat Treatment on Structure of Oxide Films	42
3.3.4 Comparison of Apatite-forming Abilities of Treated and Untreated Titanium Soaked in SBF	44
3.3.5 Comparison of Corrosion Resistance of Samples Soaked in SBF	51
3.4 Summary	53
References	53

Chapter IV. Preparation and Characteration of Bioactive Composite Coating on Titanium Surface	56
--	-----------

4.1 Introduction	56
4.2 Preparation of Co-YSZ/HAp Composition	57
4.2.1 Preparation of Co-YSZ Composite Transition Layer	57
4.2.2 Preparation of Nano-Hydroxyapatite Coating	58
4.3 Results and Discussion	61
4.3.1 Effect of Current Density on Morphologies of Transition Layer	61
4.3.2 Effect of Annealing Temperature on Structure and Morphologies of Nano-Hydroxyapatite Coating	62
4.3.3 Element Analysis and Morphologies of cross section of Coatings	65
4.3.4 Comparison of Adhesive Strength of the Two Coatings	68
4.3.5 Comparison of Corrosion Resistance of Samples Soaked in SBF	69
4.4 Summary	70
References	71
 Chapter V. Experiment of Cells Culture in Vitro	 74
5.1 Introduction	74
5.2 Selecting of Cells	75
5.3 Cells Culture in Vitro	75
5.3.1 Preparative of Cells and Samples	75
5.3.2 Cells Culture	76
5.3.3 Preparative of Samples Used in SEM	76
5.3.4 Analysis of Cells Number by MTT	77
5.4 Results and Discussion	77
5.5 Summary	83
References	84
 Chapter VI. Main Conclusions and Outlook	 86
Papers Published during the Study for Master degree	89
Acknowledgements	90

摘 要

钛及钛合金作为植入体材料具有优良的机械性能和生物相容性,但本身不具备生物活性,需要通过表面修饰改性使之具备诱导骨组织长入并与植入部位实现骨性结合的能力。目前已采用各种表面处理方法在钛及钛合金表面改性和制备生物活性陶瓷涂层。

本文首先通过电化学阳极氧化工艺,在钛表面形成了具有多孔结构的陶瓷氧化膜,并结合 XRD、SEM 以及电化学交流阻抗等方法对其形貌、成分和结构进行了表征。在 SBF 中诱导沉积 HAp,以期得到具有生物活性、可促进细胞的粘附和生长的表面形貌和结构。结果表明,经改性后的钛板较改性前在 SBF 中的耐蚀性均有不同程度提高,并具有较强的诱导沉积 HAp 能力。

针对电化学方法制备的 HAp 涂层材料面临的涂层—基体界面结合问题,本文首次提出采用“复合电沉积—电泳沉积”两步法,经过适当的热处理,在钛表面制备 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层。利用 XRD、SEM 和 EDS 等表征手段对涂层成分和形貌进行表征,利用粘结—拉伸实验测试材料的力学性能,并在 SBF 中采用电化学交流阻抗法对改性前后钛基体的耐腐蚀性能进行评价。结果表明,将 Co-YSZ 作为钛基体与纳米 HAp 涂层的过渡层,可以缓和钛基底与纳米 HAp 涂层之间界面物理化学性能的差异,特别是热膨胀系数的差值,明显改善了涂层与基体之间的结合;结合强度由纳米 HAp 单一涂层的 11.05Mpa 提高到 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层的 19.45Mpa; Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层在 SBF 中的耐蚀性较纯钛板显著提高。

探索了以成骨肉瘤细胞体外培养实验,对上述钛基表面多孔阳极氧化膜和沉积的纳米复合涂层的生物性能进行初步评价。实验结果表明,细胞在各材料表面附着、生长良好,特别是在电泳沉积的纳米 HAp 外层表面细胞增殖最快,其余依次为磷酸阳极氧化膜,硫酸阳极氧化膜,未处理的钛板表面细胞增殖最慢。纳米羟基磷灰石接近于自然人骨磷灰石,具有巨大比表面积和良好的仿生特性,可以促进细胞的吸附和增殖,因此表现出良好的生物相容性和生物活性。

关键词: 阳极氧化 复合电沉积 电泳沉积 羟基磷灰石 模拟体液

Abstract

Titanium and its alloys have been widely used as orthopedic and dental implants for their superior mechanical properties and good biocompatibility. However, they have poor bioactivity. In order to achieve inducing growth of bone tissue and osteal combination when they are planted *in vivo*, titanium and its alloys need to decorate and modify. Nowadays, various techniques have been developed to modify and prepare bioactive ceramic coating on titanium and its alloy surface. The main goal and motivation of the present work focus on the development of electrochemical methods to modify and prepare bioactive composite coating with high bonding strength of the coating to the substrate.

The porous titanic oxidation films were prepared directly on the surface of titanium by constant current anodic oxidation. The structure, composition and morphologies of the oxidation films were characterized by SEM, XRD, EIS, etc. The results indicate that titanium anodic oxidation film has better corrosion resistance and higher hydroxyapatite-forming ability than titanium in SBF.

The combination of electro-codeposition and electrophoretic deposition was used to form Co-YSZ/HAp nano-composite coating on titanium. The structure, composition and morphologies of the composite coating were characterized by SEM, EDS, FT-IR, etc. The results indicate that the adhesive strength of Co-YSZ/HAp nano-composite coating and Ti substrate is higher than that of nano-HAp single coating and Ti substrate. Both have better corrosion resistance than untreated titanium in SBF.

The biological properties of the porous titanic oxidation films, nano-HAp single coating and Co-YSZ/HAp nano-composite coating on the surface of titanium were evaluated by MG-63 cells culture *in vitro*. It was indicated that the cells could cling and grow well on all the surfaces. The results indicate that the cells growth on nano-HAp single coating and the Co-YSZ/HAp composite coating had the maximum proliferation rate; secondly, the porous titanic oxidation films; the cells on the surface of untreated titanium had the lowest rate. The nano-HAp coating shows excellent biocompatibility and bioactivity.

Keywords: anodic oxidation; electro-codeposition; electrophoretic deposition;

hydroxyapatite; simulated body fluid.

厦门大学博士论文摘要库

第一章 绪 论

生物材料（Biomaterials）又称为生物医用材料，是用以和生物系统结合，以诊断、治疗或替换机体中的组织、器官或增强其功能的材料^[1,2]。随着社会文明的进步和生活水平的提高，人类迫切需要新的生物材料以对人体内发生病变、损伤或老化的组织器官进行替代、修补和校正，为此长期以来，科技工作者一直在不懈地研制和开发适合于人体器官使用的生物材料。

生物材料的发展已经有很长的历史，公元前 3500 年到 20 世纪 20 年代是人类主要利用天然和半天然生物材料的阶段；经历了十八、十九和二十世纪初漫长的探索阶段；在二十世纪末期得到全世界医学界普遍重视，发达国家率先投入巨额的资金，用于发展与生物材料相关的科学研究和技术开发，此后世界各国都将其列入高技术中关键新材料的发展计划；人类进入了研究和应用全人工合成生物材料的时代。除了脑组织以及大多数内分泌器官外，人类的各个部位都可以用人工制备的生物材料对其进行修补和置换，其中，陶瓷、金属、高分子是使用最广泛的材料。

生物材料是一门多学科交叉的边缘性科学，它涉及材料、生物、医学、物理、化学、制造等诸多学科领域^[3]，不仅关系到人类的健康，而且日益成为国民经济发展新的增长点。

人工植骨材料，即替代人体硬组织（骨骼、牙齿等）的生物材料，是重要的生物医用材料之一。由于在使用过程中与人体生理环境相接触，因而与其它功能材料相比，植骨生物材料还必须具备某些特殊要求。一般来说，植骨生物医用材料应满足如下基本要求^[4]：

1. 植入人体后，无毒性、不致癌、不致畸、无不良刺激、无过敏、不引起感染等症状。
2. 具有与天然组织相适应的力学性能。
3. 稳定的理化特性。
4. 优良的生物活性。

1.1 生物材料的分类

生物材料根据材料的属性一般可分为天然生物材料和人工合成生物材料两类。人工合成生物材料又可分为医用金属材料、生物陶瓷材料、医用高分子材料以及它们的复合材料^[5-7]。医用金属材料、生物陶瓷材料和医用高分子材料的性能比较如表 1-1 所示。

表 1.1 医用金属材料、生物陶瓷材料和医用高分子材料的性能比较

性能	医用金属材料	生物陶瓷材料	医用高分子材料
生物相容性	中等	良好	中等
化学稳定性	低	高	中等
耐热性	中等	好	差
热膨胀系数	中等	小	大
热传导性	好	中等	差
硬度	中等	高	低
拉伸系数	大	中等	中等
可成型性	中等	难	易
压缩系数	中等	小	大

1.1.1 医用金属材料 (Medical Metallic Materials)

在所有生物材料中, 金属具有最优的机械性能、韧性和加工性能。选择金属材料时应考虑以下几个问题: 腐蚀, 毒性, 机械性能。由于技术发展的限制, 人们最先使用的金属是金和银。现在常用的金属材料有不锈钢, Co 基合金, Ti 及 Ti 合金等。

二十世纪 20 年代, 人们开始把不锈钢作为人体植入材料, 即将 304 不锈钢用作人工关节和骨折结合板材料, 但由于体液中氯离子的存在, 不锈钢材料极易发生点蚀、晶间腐蚀及应力腐蚀; 为提高其耐蚀性能, 在材料中增加 Mo 的含量 [8], 于是开始使用 316、317 奥氏体不锈钢; 尽管如此, 仍不能阻止有害金属离子溶解进入体液而引发组织的不良反应, 为了尽量控制有害金属离子的溶解, 通过增加 Ni、Mo 等合金元素的含量, 研制了所谓的超级不锈钢。超级不锈钢在人的体液中耐蚀性是 304 不锈钢的 5 倍, 是 316 不锈钢的 3 倍。这些不锈钢合金已

经用于人工关节头、骨折连接用板和手术用螺丝等^[3,4,8]。

Co 基合金也叫 Co-Cr 合金，最初被用作口腔铸造合金。这类合金具有优异的耐蚀性、耐磨性和机械性能，但该类合金在铸造时经常会出现气泡、空洞等缺点而造成韧性和耐蚀性降低。Co 基合金已经被用于人工关节、骨折连接用板、人工心脏瓣、义齿床、手术用螺丝夹子和各种丝材^[9,10]。

钛及钛合金，比重小，仅为不锈钢的一半稍多，与人骨接近，满足医用“轻量化”的要求；弹性模量与其它医用金属相比更接近于自然骨和牙等硬组织，材料与组织接触时避免产生界面应力集中所致骨细胞坏死；钛导热性差、磁化率低，避免植入后对周围组织的冷热刺激或不良影响；钛化学性质活泼，在空气中极易形成一层 2~10 nm 厚的氧化钛薄膜，被认为是一种类陶瓷^[11]，具有极好的耐蚀性，在医用中表现出了一般生物陶瓷的一些生物学特性，使其生物相容性在金属材料中最为优越^[12]，是目前最理想的生物医用金属植骨材料^[13,14]。但钛合金的缺点是耐磨性差，强度不如钴基合金，钛合金中的 Al、V 是有毒元素。通过金属表面的高温离子氮化处理和置换有毒元素，可提高硬度、耐磨性和耐蚀性，降低毒性。

此外，医用金属材料还有形状记忆合金以及纯金属钽、锆、铌等，因价格较贵，应用受到限制^[4]。

1.1.2 医用高分子材料 (Medical Polymer Materials)

医用高分子材料如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 即骨水泥、用于人工关节的高分子聚乙烯，这类材料植入人体后与骨组织之间有纤维组织间隔，生物相容性较差。还有一类可生物降解的高分子材料以聚乳酸 (Polylactic acid) 和聚乙醇酸 (Polyglycolide) 为代表，植入人体内逐渐降解为对人体无害的小分子产物，通过新陈代谢排出体外，它们被广泛用于可降解内固定材料等方面，如骨钉、人工皮肤、角膜、肌腱、韧带及体外循环设备的材料等^[15-20]。作为植骨替代材料多以复合材料的形式出现，尤其是医用高分子与生物陶瓷材料的复合材料。

1.1.3 生物陶瓷材料 (Bio-ceramics Materials)

生物陶瓷材料又称为生物医用无机非金属材料，包括陶瓷、玻璃、碳素等无机非金属材料。此类材料的优点是植入体内不会被机体排斥，具有优良的生物相容性和化学稳定性，不会被体液腐蚀，自身也不会老化。近半个世纪以来人们热

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库